

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **06-264201**(43)Date of publication of application : **20.09.1994**

(51)Int.Cl.

**C22F 1/04
B23K 20/04
H01G 9/04
H01G 9/04**(21)Application number : **05-054241**(71)Applicant : **NIPPON STEEL CORP**(22)Date of filing : **15.03.1993**(72)Inventor : **KUROKI TOSHIYA
MIZUNUMA SUSUMU
FUKUTANI KAZUHIKO****(54) PRODUCTION OF ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a production method of an electrode material for an electrolytic capacitor using pure aluminum foil as the anode element and a rapidly solidified alloy foil as an insulating film.

CONSTITUTION: A rapidly solidified alloy foil consisting of 1-25 atomic % Zr and the balance Al is joined to clad both surfaces of a pure Al foil by hot rolling. In this process, hot rolling is carried out under conditions of 250-400°C heating temp. and 3-90% reduction rate by one-pass or multipass system. Then the material is again heat-treated at 250-400°C. By this method, an electrode material having high CV product as $\geq 3000 \mu\text{FV}/\text{cm}^2$ can be stably produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[MENU](#) [SEARCH](#) [INDEX](#) [DETAIL](#) [JAPANESE](#)

1 / 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-264201

(43) 公開日 平成6年(1994)9月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 F 1/04	K			
B 2 3 K 20/04	E	9264-4E		
H 0 1 G 9/04	3 3 1	9375-5E		
	3 4 6	9375-5E		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-54241	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成5年(1993)3月15日	(72) 発明者	黒木 俊哉 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(72) 発明者	水沼 晋 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(72) 発明者	福谷 一彦 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(74) 代理人	弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用電極材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、純アルミニウム箔を陽極素子とし、絶縁皮膜として急冷合金箔を用いた電解コンデンサ用電極材の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 1~25原子%のZrと、残部Alとからなる合金の急冷合金箔を純Alの両面に温間圧延してクラッド接合するに際し、温間圧延を250~400℃の範囲の加熱温度、3~90%の圧下率で1パス、または多パスで行い、その後、再び250~400℃の範囲の温度で熱処理することを特徴とする。

【効果】 3000μFV/cm² 以上の高いCV積の電極材を安定して生産することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zr : 1~25原子%を含み残部実質的にAlからなる急冷凝固合金箔を純Al箔の両面に積層し、温間圧延してクラッド接合する電解コンデンサ用電極材の製造法において、該クラッド接合を250~400℃の温度範囲に加熱してから、3~90%の圧下率となる1パスまたは多パスの圧延で行い、その後、250~400℃の範囲の温度で熱処理することを特徴とする電解コンデンサ用電極材の製造方法。

【請求項2】 圧延後に行う熱処理を、圧延前加熱温度より75℃高い温度以下で、且つ、250~400℃の範囲の温度で行うことを特徴とする請求項1記載の電解コンデンサ用電極材の製造方法。

【請求項3】 Zr の全部または一部をTi, Ta, Hf, Nbの1種以上に置換することを特徴とする請求項1または2記載の電解コンデンサ用電極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、純Al箔と、バルブメタルを含有するAl合金急冷凝固箔とをクラッド接合した、優れたCV積特性を有する電解コンデンサ用電極材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電解コンデンサ用電極材料として純Al箔が用いられているが、さらに静電容量を増大するために、比誘電率を高めるTi, Ta, Zr, Hf, Nbなどのバルブメタルの少なくとも1種を含むAl合金箔を急冷凝固法によって製造する技術が開発されている。この様な合金元素を含む箔は延性が低く電極成形上の問題があることから、純Al箔を芯材とし、その両面に前記バルブメタルを含有するAl合金箔を積層させた3層クラッド箔を電極材に用いることが特開平1-290217号公報に提案されている。該公報に記載された電極材によれば、CV積 $2000\mu FV/cm^2$ 以上を達成することができ、さらに最大 $3000\mu FV/cm^2$ 以上を超える高いCV積をも達成可能とされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このようなCV積値は、Al電解コンデンサとしては非常に高い値だが、かかる高い特性値の電極材を安定して生産することは必ずしも容易でなく、ばらつきも大きく、そのため最終製品である電解コンデンサの容量もばらつくという問題があった。一方、現状固体電解コンデンサのさらなる小型化、高性能化への要望があり、固体電解コンデンサ用の電極材として、さらに高いCV積のものが求められている。

【0004】 このような現状から、本発明は急冷凝固合金の持つ高い静電特性を利用し、これによりさらに高いCV積の電極材を安定して製造することが可能な電解コンデンサ用電極材の製造方法を提供することを目的とす

る。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明は、以下の構成を要旨とする。すなわち、 Zr : 1~25原子%を含み残部実質的にAlからなる急冷凝固合金箔を純Al箔の両面に積層し、温間圧延してクラッド接合する電解コンデンサ用電極材の製造法において、該クラッド接合を250~400℃の温度範囲に加熱してから、3~90%の圧下率となる1パスまたは多パスの圧延で行い、その後、250~400℃の範囲の温度で熱処理することを特徴とする電解コンデンサ用電極材の製造方法である。また、前記圧延後に行う熱処理は、圧延前に加熱した温度より75℃高い温度を上限とし、その温度以下で、且つ、250~400℃の範囲の温度で行うことがより好ましい。なお、前記急冷凝固合金箔には、Ti, Nb, Ta, Hfの少なくとも1種をZrの全部または一部と置き換えてもよい。

【0006】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明においては先ずAl合金箔を製造する。すなわち、Zrが原子比として1~25%となるように成分調整して溶解したAlベース溶融合金を、単ロール法で急冷凝固し、厚さ100 μm 以下の合金箔とする。Zrを添加するのはそれ自身すでに知られているように静電容量を増大するためであり、そのためには1原子%以上が必要である。また、含有量が25原子%を超えて多くなると材料の加工性が著しく劣化し、急冷凝固箔が形成できない。

【0007】 なお、本発明においてはZrの一部または全部をTi, Nb, Ta, Hfのバルブメタルを少なくとも1種を適宜添加することを妨げない。これらの元素はAl, Zrと同様な緻密な誘電体酸化皮膜を生じさせ、コンデンサとしての容量を減少させない。また、微量添加の場合は急冷凝固の析出の殻となったり、凝固速度を遅らせたりするので、一部元素の置き換えまたは添加は有効である。ただし、これらの元素はAlとの化合物がZrほど微細なデンドライト組織にならないので、Zrの全部を置き換え単独に添加した場合Zrほどには容量を増加し得ない。

【0008】 この様にして製造した合金箔を、芯材とする純Al箔の両面に積層して3層構成とし、これを250~400℃の温度範囲に加熱してから温間圧延する。圧延は全圧下率が3~90%となるように、少なくとも1パスで実施し、芯材の両面に金属箔を接合したクラッド箔を製造する。加熱温度が200℃より低くなると両箔の接合が十分に得られず、他方、400℃を超えると結晶(デンドライト)の粗大化が起こり、エッチング面積が減少するので好ましくない。加熱温度が高温側になるとこの傾向が大きくなる。従ってその温度は接合可能となるできるだけ低い温度にすることが好ましい。加熱方法はとくに限定せず、通常の方法を採用すればよい。

【0009】上記圧延後形成したクラッド箔は250～400℃の範囲で熱処理を施す。本発明はこの熱処理を施すことにより、著しくCV積を向上することができる。本発明者等は熱処理がCV積に及ぼす影響の原因を次のように推定している。すなわち、急冷凝固合金箔はクラッド圧延中に界面方向に強い剪断力を受ける。これによって急冷凝固合金箔のデンドライト組織が変形され、または、デンドライト中に歪みエネルギーの蓄積が生じ、ロールの抜熱によって、その状態に固定される。この組織の変形および歪みエネルギーの蓄積は、後のエッチング工程でそれを起点とする異常なエッチングが進行し剥離の原因にもなり、これが製品の特性値のばらつきに影響を与えることになると考えられる。

【0010】圧延後の熱処理は、このような変形した組織を修復し、歪みエネルギーを解放する。従って、熱処理は温度が高いかまたは時間が長い程、変形した組織を修復し、歪みエネルギーを解放するには効果的であるが、一方では結晶の粗大化が起り、後のエッチング工程での表面積拡大効果が損なわれる。そのため本発明では400℃以下に規定した。また250℃未満であると十分に歪みを取ることができない。

【0011】さらに、圧延後の熱処理温度は圧延前の加熱温度により規制する必要がある。すなわち、前記した250～400℃の範囲内において、圧延後の熱処理温度は圧延前に加熱した温度を基準にして、それより75℃以上高くならないようにすることが好ましい。圧延前後の加熱温度と熱処理温度の差を75℃以下とする理由は、この差が75℃を超えると、圧延までに吸着したガスが熱処理によって放出され、箔の剥離の原因になるからである。

【0012】他方、熱処理時間は温度との相関で決り、低温の場合は長時間、高温の場合は短時間でよいが、この場合、圧延時の加熱時間と圧延後の熱処理時間とを総合的に考慮する必要がある。すなわち加熱時間と熱処理時間の合計は少なくとも10分とし（高温側での処理）、また低温側での処理では4時間以内となるように

することが好ましい。なお、圧延後の熱処理時間はおおよそ、10分ないし4時間とするのが望ましい。

【0013】この様にして熱処理したクラッド箔は、例えば6%塩酸溶液で直流100クーロン/cm²でエッチングする工程と、このエッチングされた急冷凝固合金箔を例えば上述のように磷酸アンモニウム溶液で20V化成処理し、Al₂O₃ + ZrO₂の酸化皮膜を形成する工程と、これを所定のチップサイズに裁断し、ついでリードフレームの陽極リードと接合する工程と、陰極材溶液に含浸させて急冷凝固合金箔上に陰極層を形成し、これをリードフレームの陰極リードと接合する工程と、これら全体を樹脂でモールドする工程とからなり、これにより製品としての電解コンデンサを製造することができる。

【0014】なお、上記において3層クラッド材を主に説明したが、本発明はこれに限定するものでなく、純Al箔と合金箔の3層、又は、両面或いは片面に多層の合金箔を積層圧延したクラッド材を電極材とすることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。まず、単ロール鋳造機により、Alが95原子%以上、Zrが4原子%、残部不可避免の不純物からなる熔融金属をノズルより噴出させ、幅40mm、厚み100～120μmの急冷凝固合金箔を作製した。これを99.9%以上の高純度アルミニウム箔（厚み0.3mm）を芯材とし、その両面に表1に示す種々の温度条件（加熱時間15分）でクラッド圧延（圧下率15%）したのち、表1に示す種々の温度条件で熱処理を1時間行なった。このようにして得たクラッド材を6%塩酸溶液で直流100クーロン/cm²でエッチングを行ない、ついで十分に洗浄したのち、磷酸アンモニウム溶液で20V化成を行い、それぞれの特性を調べた。その結果を本発明範囲外の例および従来例と共に、表1に示す。

【0016】

【表1】

56
 圧延前の加熱および熱処理温度条件のC V積への影響

	加熱温度 ℃	熱処理温度 ℃	C V 積 $\mu\text{FV}/\text{cm}^2$	添加元素 %
実施例 1	350	400	3046	4Zr
実施例 2	400	400	3056	4Zr
実施例 3	350	350	3035	4Zr
実施例 4	300	350	3068	4Zr
実施例 5	300	350	3034	4Zr
比較例 1	200	クラッド圧延で接合せず		4Zr
比較例 2	400	450	2131	4Zr
比較例 3	450	450	2555	4Zr
比較例 4	450	400	2598	4Zr
比較例 5	450	なし	2117	4Zr
比較例 6	450	なし	1893	4Zr
比較例 7	300	450	熱処理中に剥離 4Zr	
従来例 1	250	なし	2053	4Zr
従来例 2	300	なし	2352	4Zr+1B
実施例 6	450	400	1420	2Ti
比較例 8	450	なし	1210	2Ti
実施例 7	450	400	1370	2Nb
比較例 9	450	なし	1160	2Nb
実施例 8	400	400	3120	3.5Zr+0.5Ti
実施例 9	400	400	3003	3.5Zr+0.5Ta
実施例 10	400	400	3036	3.5Zr+0.5Hf
実施例 11	400	400	3040	3.5Zr+0.5Nb
実施例 12	400	400	3022	5.5Zr+0.5Ti

(圧下率 15%)

【0017】この表1に示す結果から明らかなように、圧延時の加熱または圧延後の熱処理を、本発明に従い250～400℃の範囲の温度で行った場合は、3000 $\mu\text{FV}/\text{cm}^2$ 以上のC V積のものを安定的に得ることができるが、圧延時の加熱温度または圧延後の熱処理温度が400℃を超える場合、あるいは圧延後に熱処理を行わない場合は、C V積もそれほど高くなりず、かつC V

積のばらつきも大きい。

【0018】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、3000 $\mu\text{FV}/\text{cm}^2$ 以上の高いC V積の電極材を安定して生産することができ、小型で大容量の安定した電解コンデンサを得ることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.